

Abstract attached

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320578

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 201/06	PDD	7415-4 J		
5/00	PNY	6904-4 J		
5/28	PRA	7211-4 J		
7/12	PSL	7211-4 J		
161/32	PHK	8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-155781

(22)出願日 平成4年(1992)5月22日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 田中 正一

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 塗料組成物

(57)【要約】

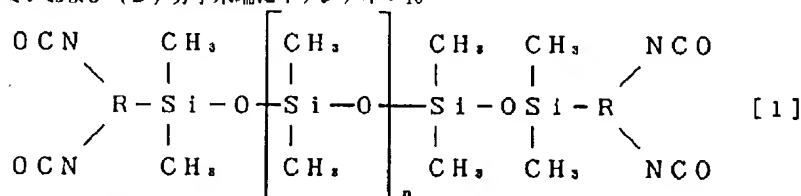
【目的】 細かなちぢみを呈する仕上げが可能で、かつ加工性および耐汚染性に優れた塗膜を形成できる塗料組成物を提供する。

【構成】 (A)水酸基含有塗膜形成性基体樹脂60～95重量部と(B)低核体メチル化メラミン樹脂5～40重量部との和100重量部に対して、(C)スルホン酸1当量と沸点30～250℃の第2級もしくは第3級アミン1.5～30当量との反応混合物をスルホン酸量で0.1～3重量部および(D)分子末端に(ブロック)イソシアネート基を1分子当り合計で2個以上有するオルガノポリシロキサン0.2～10重量部を含有することを特徴とする塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水酸基含有塗膜形成性基体樹脂60～95重量部と(B) 低核体メチル化メラミン樹脂5～40重量部との和100重量部に対して、

(C) スルホン酸1当量と沸点30～250℃の第2級もしくは第3級アミン1.5～30当量との反応混合物をスルホン酸量で0.1～3重量部又は、スルホン酸0.1～3重量部および該スルホン酸に対して1.5～30当量に相当する量の沸点30～250℃の第2級もしくは第3級アミンおよび(D) 分子末端にイソシアネ*10



(式中nは1～200の整数を表わし、Rは3価の有機基を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は細かなちみを呈する仕上がりが可能で、かつ加工性および耐汚染性に優れた塗膜を形成できる塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】近年、消費者の高級化志向や嗜好の多様化から塗料組成物及び塗装方法に種々の工夫が施され、種々の塗装が行なわれている。特に家電、器物加工、建材、缶包装外面などのプレコート塗装分野においては、光沢(60°グロス)が10以下といった低光沢の塗膜が市場で求められ、従来、低光沢の塗膜を得る方法としては、塗料中にシリカ微粉末を大量に配合する方法や、その他、マイカ、アルミナ、シリカ、タルクなどを配合して光沢を低下させる方法などが行なわれている。

【0003】しかしながら、これらの方法はいずれも、光沢低下に使用する体質顔料が、光の透過率が大きいため、光劣化を塗膜内部で受け易く、これらの方法で光沢を低下させた塗膜は屋外バクロ1～2年後には、塗膜の変色色が大きく、またチョーキングを起こしやすくなるという問題があった。また、これらの方法で得られた塗膜は、体質顔料の顔料容積が大きく、CPVCを超えており、顔料が樹脂によって十分に被覆されず、顔料の露出部分が多くなっているため、これらの塗膜をガーゼで強くこすりつけるとガーゼに色が転写するという色落ち等を生じやすいという問題もあった。

【0004】また近年、市場においては、屋外で 사용되는場合には、煤や雨じみ等に対する塗膜の耐汚染性、屋内で 사용되는場合には食品や油性インキ等に対する塗膜の耐汚染性が要求される場合が多くなってきている。

*ーオ基および/又はブロックされたイソシアネート基を1分子当たり合計で2個以上有するオルガノポリシロキサン0.2～10重量部を含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】 オルガノポリシロキサン(D)が下記式[1]で表わされる化合物又は該化合物中のイソシアネート基の一部もしくは全部がブロックされた化合物である請求項1記載の塗料組成物。

【化1】

※【0005】これまで一般に塗膜の耐汚染性を向上させると塗膜の加工性が低下する傾向にあり、また、さらに、塗膜の内部応力の増大によって密着性低下をひき起こす場合もあった。特に、建材用において、メタルエンボス加工壁材用など高度の加工性が要求される加工用建材や電子レンジ、冷蔵庫、ビデオデッキなどの高度の加工性が要求される家電器加工用などにおいて、塗膜の加工性と耐汚染性との両立が大きな課題となっていた。

【0006】そこで本発明者らは、大量の体質顔料に基因する塗膜の変色色、チョーキング、色落ち等の問題がなく、低光沢を呈するつや消し仕上がりが可能であって、かつ塗膜の加工性と耐汚染性との両立できる塗料を得るべく鋭意研究の結果、水酸基含有樹脂と低核体メチル化メラミン樹脂とを組合せた塗料にスルホン酸と過剰量の第2級アミンとを別々に、又は反応混合として添加し、かつ(ブロック)イソシアネート基を有するオルガノポリシロキサンを添加することによって上記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、(A) 水酸基含有塗膜形成性基体樹脂60～95重量部と(B) 低核体メチル化メラミン樹脂5～40重量部との和100重量部に対して、(C) スルホン酸1当量と沸点30～250℃の第2級もしくは第3級アミン1.5～30当量との反応混合物をスルホン酸量で0.1～3重量部又は、スルホン酸0.1～3重量部および該スルホン酸に対して1.5～30当量に相当する量の沸点30～250℃の第2級もしくは第3級アミンおよび(D) 分子末端にイソシアネート基および/又はブロックされたイソシアネート基を1分子当たり合計2個以上有するオルガノポリシロキサン0.2～10重量部を含有することを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

【0008】本発明組成物において使用される(a)成分である水酸基含有塗膜形成性基体樹脂としては、熱硬性塗料の基体樹脂として通常用いられる、水酸基含有塗

膜形成性樹脂が使用でき、代表例として、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、これらの樹脂の変性樹脂、例えば、水酸基含有シリコン変性アクリル樹脂、水酸基含有シリコン変性ポリエステル樹脂、水酸基含有エポキシ樹脂、水酸基含有ビニル樹脂（塩化ビニル共重合樹脂）、水酸基含有フッ素樹脂などが挙げられる。上記水酸基含有ポリエステル樹脂はオイルフリーポリエステル樹脂、油変性ポリエステル樹脂のいずれも包含するものである。これらのうち水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有シリコン変性ポリエステル樹脂、水酸基含有シリコン変性アクリル樹脂および水酸基含有フッ素樹脂が得られる塗膜の機械的強度、耐候性などの点から好ましい。

【0009】上記水酸基含有ポリエステル樹脂のうち、オイルフリーポリエステル樹脂は、主に多塩基酸と多価アルコールとのエステル化物であって、多塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、フマル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などから選ばれた1種以上の二塩基酸が主に用いられ、必要に応じて安息香酸、クロトン酸、*p*-tertブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの3価以上の多塩基酸などが用いられ、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリコール、1, 6-ヘキサングリコールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールを併用することもある。両成分のエステル化反応は、酸基に対して水酸基が過剰となる配合比にて公知の方法で行なえる。

【0010】また、水酸基含有ポリエステル樹脂のうち、油変性ポリエステル樹脂は、上記オイルフリーポリエステル樹脂に油脂肪酸を反応せしめたものであって、油脂肪酸としては例えばヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸などがあげられ、ポリエステル樹脂と油脂肪酸との反応も公知の方法で行なうことができ、その油長は30%以下が好ましい。

【0011】上記水酸基含有アクリル樹脂としては、その骨格に水酸基を有しているものが使用でき、水酸基を有する重合性不飽和モノマーおよびこのモノマーと共重合可能な他のモノマーとを共重合させることによって得られる。水酸基含有不飽和モノマーとしてはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどがあり、カルボキシル基含有不

飽和モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などがある。また、これらのモノマーと共重合せしめるその他のモノマーとしてはアクリル酸もしくはメタクリル酸とアルキルエステル、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどがあげられる。

【0012】水酸基含有シリコン変性ポリエステル樹脂は前記のポリエステル樹脂にシリコン中間体を反応させてなるものである。該シリコン中間体としてはシロキサン結合をもつポリシロキサンであって、ポリエステル樹脂の水酸基などと反応する水酸基またはアルコキシ基などの官能基を有し、さらにメチル基、エチル基、フェニル基などの置換基をもっているものも用いられる。これらの具体例として、市販されている銘柄をあげると、例えば「ダウコーニングSH-6188」（メトキシ基含有、分子量600）、「ダウコーニングSH-6018」（水酸基含有、分子量1,600）（これらはいずれもダウケミカル社製商品名）、「東芝シリコンワニスTSR-160」（水酸基含有、分子量1,300）、「東芝シリコンワニスTS-R-165」（メトキシ基含有、分子量650）（これらはいずれも東京芝浦電気（株）製商品名）などがある。ポリエステル樹脂とシリコン中間体との反応（脱水反応もしくは脱アルコール反応）は、両成分の合計量に基づいて、ポリエステル樹脂95～40重量%、シリコン中間体5～60重量%の割合で、公知の方法によって行なうことができる。

【0013】水酸基含有シリコン変性アクリル樹脂は前記アクリル樹脂にシリコン中間体を反応させてなるものである。該シリコン中間体としては、上記水酸基含有シリコン変性ポリエステル樹脂の製造に用いられるシリコン中間体と同様のものが用いられる。アクリル樹脂とシリコン中間体との反応は両成分の合計量に基づいて、アクリル樹脂95～40重量%、シリコン中間体5～60重量%の割合で、公知の方法によって行なうことができる。

【0014】前記水酸基含有フッ素樹脂は、前記水酸基含有アクリル樹脂の製造において、モノマー成分の一部としてフッ素原子を有する重合性不飽和モノマーを使用して共重合させてなる樹脂である。上記フッ素原子を有する重合性不飽和モノマーとしては、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、モノクロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、パーフルオロシクロヘキシルエチレン、フッ化ビニリデン、モノフルオロエチレン等のフルオロオレフィン；「ビスコート8F」、「ビスコート8FM」、「ビスコート3F」、「ビスコート3FM」（いずれも大阪有機化学（株）製、側鎖にフッ素原子を有する（メタ）アクリレート類）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのフッ素原子を有する（メタ）アクリレート

類；などが挙げられる。共重合反応は、フッ素樹脂の公知の重合反応に基づいて行なうことができる。

【0015】本発明の(a)成分である水酸基含有塗膜形成性基体樹脂は、(b)成分である架橋剤との架橋点となる水酸基を有することが必須であり、(a)成分樹脂固形分の水酸基価は3~80mgKOH/g樹脂であることが好ましく、5~60mgKOH/g樹脂であることがさらに好適である。また樹脂(a)は数平均分子量約3,000~30,000であることが好適である。

【0016】本発明における(b)成分である低核体メチル化メラミン樹脂は、硬化触媒の存在下で、加熱によって上記基体樹脂(a)を三次元に架橋硬化せしめることができるものである。(B)成分として使用されるメチル化メラミン樹脂はメチル化によるメトキシ基を有する低核体メラミン樹脂であることが必要であり、平均縮合度2.5以下、トリアジン環1基あたり、アルキルエーテル基を4個以上、うちメチルエーテル基を2.5個以上含有するメラミン樹脂、特にヘキサメトキシメチルメラミン単核体を40重量%以上含有するメラミン樹脂が好ましい。上記のメトキシ基以外にメトキシ基と混合して有することができるアルキルエーテル基としては、エトキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基が挙げられる。

【0017】上記メチル化メラミン樹脂の市販品としては、例えば、サイメル300、サイメル303、サイメル370、サイメル232、サイメル235、サイメル238、サイメル272 [いずれも三井サイアナミド社製]、ニカラックMW30、ニカラックMW22A [いずれも三和ケミカル社製]、スミマールM100 [住友化学社製]、レジミン747、レジミン745、レジミン755 [いずれもモンサント社製]などが挙げられる。これらのメラミンは強酸触媒の存在下で短時間焼付けによって樹脂(A)と十分な硬化反応を起こすが、一方、強酸触媒が存在しない場合には、短時間焼付けによって樹脂(A)と十分な硬化反応を起こさないものである。メラミン樹脂中にNH基やメチロール基の数が多い場合には、強酸触媒が存在しない場合にも短時間焼付けによって硬化反応を起こすため好ましくない。上記の低核体メチル化メラミン樹脂は1種単独または2種以上の混合使用が可能である。

【0018】本発明組成物において、水酸基含有塗膜形成性基体樹脂(A)および低核体メチル化メラミン樹脂(B)の配合割合は、基体樹脂(A)およびメラミン樹脂(B)の固形分の和100重量部に占める固形分量で表示すると下記のとおりである。

基体樹脂(A)……60~95重量部、好ましくは70~92重量部

メラミン樹脂(B)……5~40重量部、好ましくは8~30重量部

基体樹脂(A)の量が95重量部を超える(メラミン樹

脂(B)の量が5重量部未満になる)と、架橋が十分に行なわれず耐溶剤性、耐食性等が劣り、一方、基体樹脂(A)の量が60重量部未満になる(メラミン樹脂(B)の量が40重量部を超えると塗膜の加工性が劣るため好ましくない。

【0019】本発明において、(C)成分は、ちぢみを発現させ、かつ硬化反応を促進する触媒として働く成分であり、①スルホン酸1当量と沸点30~250℃の第2級もしくは第3級アミン(以下、「アミン化合物」と略称する。)1.5~30当量との反応混合物又は、②スルホン酸および該スルホン酸に対して1.5~30当量に相当する量の沸点30~250℃のアミン化合物が挙げられる。

【0020】①の反応混合物は、スルホン酸1当量に対して上記アミン化合物1.5~30当量を室温で混合することによって容易に得られるもので、スルホン酸とアミン化合物との塩と過剰量のアミン化合物との混合物である。②は、(A)成分および(B)成分を含有する塗料中にスルホン酸およびアミン化合物を別々に配合する場合であって、塗料中に両者を配合、攪拌することによって、スルホン酸とアミン化合物との塩が形成され、塗料中に①反応混合物を配合した場合と同様に塗料中にスルホン酸とアミン化合物との塩およびアミン化合物が存在することになる。

【0021】本発明において、スルホン酸は第2級もしくは第3級アミン塩とすることによって触媒作用は一時的に抑えられるが、スルホン酸は本来、水酸基含有樹脂と低核体メチル化メラミン樹脂との硬化触媒であり、塗装・焼付け初期において塗膜表面よりアミン化合物が揮散することによって塗膜表層部で硬化触媒として作用し、一方、焼付け初期において塗膜内部では、アミン化合物が多量に残存するため硬化触媒作用は得られない。このため、塗膜の表面硬化と内部硬化との差が大きくなり、ちぢみ模様を形成するものと考えられる。

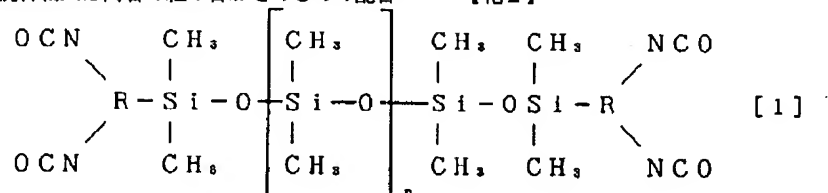
【0022】本発明におけるスルホン酸としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などが挙げられ、これらは単独で、又は2種以上混合して使用できる。

【0023】スルホン酸と塩を形成する沸点30~250℃の上記アミン化合物としては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジアリルアミン、ジアミルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、N-エチル-1,2-ジメチルプロピルアミン、N-メチルヘキシルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ピペリジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2,4-,2,6-,3,5-ルベチジン、3-ピペリジンメタノールなどの第2級アミン；トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリアリルアミン、N-メチルジアリ

ルアミン、N-メチルモルホリン、N, N, N⁺, N⁻-テトラメチル-1, 2-ジアミノエタン、N-メチルピペリジン、ピリジン、4-エチルピリジンなどの第3級アミン；N-メチルピペラジンなどの第2級および第3級アミノ基を有するアミンなどの1種又は2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、ジアルキルアミン、特にジイソプロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミンなどが低臭であることおよび美しいちちみを形成することから好ましい。

【0024】(C)成分において、前記①の反応混合物の作成および②におけるスルホン酸とアミン化合物の配合比率は、(スルホン酸/アミン化合物)の当量比で1/1.5～1/30、好ましくは1/5～1/15であり、1/1.5より大きい場合は、焼付時にちちみが十分に形成される前に、塗膜内部においてもスルホン酸の硬化触媒作用が発揮され硬化が進行するため、満足なちちみ模様が得られず、一方、1/30より小さな場合には、塗膜内部の硬化が十分に行なわれなかったり、硬化に長時間を要するなどの問題が生じる。

【0025】(C)成分である、スルホン酸とアミン化合物との反応混合物又は両者の組み合わせのものの配合*



【0028】(式中、nは1～200の整数を表わし、Rは3価の有機基を表わす。)

【0029】上記式における2つのRは同一又は異なる有機基を表わし、窒素原子、酸素原子で置換されていてもよい炭化水素基であって、例えばイソシアネート残基であることができる。

【0030】ここで「イソシアネート残基」とは、3個のイソシアネート基を有するトリイソシアネート化合物のイソシアネート基とジメチルポリシロキサン主鎖および両末端に活性水素を有するシリコン化合物中の活性水素を有する基との反応による結合部及びトリイソシアネート化合物中のイソシアネート基以外の部分の両者を合わせた基を意味し、例えばジメチルポリシロキサン鎖1個と活性水素を有する基(例えば水酸基)2個とを有するシリコン化合物1モルとトリイソシアネート化合物2モルとを反応させた場合のイソシアネート残基を意味する。

【0031】上記トリイソシアネート化合物としては、例えばトリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエンなどのトリイソシアネート類；およびジイソシアネート類にトリメチロ※50

*量は、(A)成分と(B)成分との和100重量部(固形分)に対してスルホン酸量で0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部である。スルホン酸量で0.1重量部未満では硬化性が不十分であり、一方、3重量部を越えて使用する必要はなく、これ以上多く用いても耐水性、耐湿性などの塗膜性能が低下するだけである。

【0026】本発明における(D)成分は、分子末端にイソシアネート基又は(および)ブロックされたイソシアネート基を1分子中に合計2個以上、好ましくは3～6個有するオルガノポリシロキサンであって塗膜形成の際、塗膜表面に偏在し、かつ基体樹脂と架橋して塗膜の汚染性を著しく改良するものである。(D)成分としてはジメチルポリシロキサン鎖又はジメチルポリシロキサン鎖のメチル基のうちの一部をフェニル基やエチル基で置換したオルガノポリシロキサン鎖を主鎖とし、分子末端にイソシアネート基および/又はブロックイソシアネート基を、分子中に合計で3～6個有するものが好ましく、さらには下記式[1]で表わされる化合物又は該化合物中のイソシアネート基の一部もしくは全部がブロックされた化合物であることが特に好ましい。

【0027】

【化2】

※-ルアプロパン、ヘキサントリオールなどの3価のアルコール類を等モル反応させてなる付加物、ジイソシアネートのイソシアヌル環タイプ付加物などが挙げられる。上記ジイソシアネート類としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4-又は(-2, 6-)ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0032】前記式[1]におけるnは1～200の整数、さらには5～50の整数であることが好ましい。本発明において、(D)成分であるポリシロキサンは、分子末端にイソシアネート基および/又はブロックされたイソシアネート基を1分子中に2個以上有することが必要であるが、これらの基が合計で2個未満の場合には、基体樹脂との架橋性が低くなり、耐汚染性の改良効果が十分でなくなる。

【0033】(D)成分であるポリシロキサンがブロッ

クされたイソシアネート基を有する場合、イソシアネート基をブロックするブロック剤としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、チモール、ニトロフェノール、メタノール、ブタノール、エチレングリコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、ブチルメルカプタン、アセトアニリド、酢酸アミド、コハク酸イミド、アニリン、カルバゾール、イミダゾール、尿素、オキサゾリドン、エチレンイミン、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ホルムアルドオキシムなどが好適である。

【0034】(D)成分であるポリシロキサンは、数平均分子量が700~9,000、好ましくは1,000~3,000の範囲であることが適当である。(D)成分であるポリシロキサンの市販品としては例えば、

(株)パーカーコーポレーション製の、EFKA(エフカ)-86、EFKA-88、EFKA-LP8835、EFKA-LP8832(EFKAは登録商標)などが挙げられる。

【0035】本発明において、(D)成分がイソシアネート基を有する場合、一液型で用いる際には、イソシアネート基が樹脂(a)中の水酸基や第2級アミンと貯蔵中に反応する場合があるので注意が必要であり、貯蔵安定性を改良するためアルコール系溶剤を添加してもよいし、また、二液型として(D)成分を使用直前に他の成分と混合して使用してもよい。(D)成分のイソシアネート基がブロックされたイソシアネート基である場合には、一液型で用いる際の、上貯蔵安定性の問題は解消できる。

【0036】本発明における(D)成分の配合量は、前記基体樹脂(A)および前記メラミン樹脂(B)の合計量(固形分)100重量部に対して0.2~10重量部の範囲にあることが必要であり、好ましくは1~6重量部の範囲である。(D)成分の配合量が0.2重量部未満の場合には耐汚染性の改良効果が十分でなくなり、一方10重量部を超えて配合しても、さらなる耐汚染性の改良効果はほとんど認められず、かえって塗膜の加工性を低下させる原因となる。

【0037】本発明の組成物においては、前記した(A)、(B)、(C)および(D)成分の他に、着色顔料、シリカ微粉末などの体質顔料、消泡剤、有機樹脂粉末、無機質骨材や表面調整剤などの塗料添加剤、ブロック剤解離触媒、溶剤等従来から塗料に使用されている公知の材料も使用することができる。

【0038】本発明の塗料組成物を塗装する被塗装物としては冷延鋼板、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、合金メッキ鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板、銅板、銅メッキ鋼板、錫メッキ鋼板等の金属類、プラスチック、木材、セメント等が挙げられる。塗装方法としては、カーテン塗装、ロール塗装、浸漬塗装およ

びスプレー塗装などが可能であり、通常、乾燥した後の塗膜厚が5~50ミクロンの範囲内となるように塗装される。

【0039】金属類に塗装する場合に被塗装材である金属表面が油等汚染物質で汚染されていなければそのまま塗装してもかまわないが、塗膜ととの間の付着性、耐食性を改善するために公知の金属表面処理を施すのが望ましい。これら公知の表面処理方法としてリン酸塩系表面処理、クロム酸塩系表面処理、さらにはクロム酸系塗料剤による塗布処理が挙げられる。

【0040】また、塗膜品質の高度化を必要とする場合には、金属表面処理の後にプライマー塗装を施した上で本発明の塗料組成物を塗装するのが好ましい。適用し得るプライマーは着色カラー鋼板塗装分野、産業用機械塗装分野、金属部品塗装分野などで用いられる公知のプライマーが適用でき、被塗装材の種類、金属表面処理の種類によって適宜選択されるが、特にエポキシ系、ポリエステル系プライマーおよびそれらの変性プライマーが好適であり、加工性が特に要求される場合はポリエステル系プライマーが好適である。

【0041】本発明の塗料組成物をコイルコーティングなどによってプレコート塗装する場合、その塗装方法に制限はないがプレコート鋼板塗装の経済性からカーテン塗装法およびロール塗装法が推奨される。ロール塗装法を適用する場合には塗面の均一性を最良のものにするため3本ロールによるトップフィードもしくはボトムフィード方式が推奨されるが実用的には通常の2本ロールによるボトムフィード方式(いわゆるナチュラルリバース塗装、ナチュラル塗装)でも良い。本発明組成物の硬化条件は、通常、素材到達最高温度120~260℃で15秒~30分程度である。コイルコーティングなどによって塗装するプレコート塗装分野においては、通常、素材到達最高温度160~260℃で15~90秒の範囲で行なわれる。

【0042】

【作用および発明の効果】本発明組成物においては、(C)成分によって塗膜表面と塗膜内部との硬化性の差が大きくなり、塗膜表面にちぢみ模様が形成されるため、従来のように大量に体質顔料を配合せずに良好なつや消し外観が得られるので、大量の体質顔料配合に基因する塗膜の変色、チョーキング、色落ちなどの問題のないつや消し塗膜が得られる。

【0043】また、(D)成分はオルガノポリシロキサン鎖を有しており、この部分が低表面エネルギーであるため、塗装された場合に塗膜表面に移行していくが、この移行は加熱によって促進され、かつ(D)成分がイソシアネート基および/又はブロックされたイソシアネート基を有しているため加熱によって基体樹脂(A)中の水酸基と反応して架橋していくため、塗膜表層部に架橋された形でオルガノポリシロキサンが多く存在する低表面エ

11

ネルギー層が形成されるので耐汚染性が著しく改良され、耐薬品性も改良された塗膜が形成できる。また、オルガノポリシロキサンは表面の薄層に偏在するため、塗膜の加工性を劣化させることはほとんどない。したがって、大量の体質顔料を配合することなく、細かなちぢみを呈するつや消し仕上げであって、かつ加工性と耐汚染性とを両立できる塗膜を形成することが可能となった。

【0044】

【実施例】以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。なお、以下、「部」および「%」はいずれも重量基準によるものとする。

実施例1〜9および比較例1〜4

後記表1に示す組成配合にて、塗料化を行ない各上塗塗料を得た。厚さ0.5mmのリン酸亜鉛処理電気亜鉛メッキ鋼板上に関西ペイント社製KPカラー8620プライマー（プレコート鋼板用ポリエステル系プライマー）を乾燥膜厚が5μmとなるよう塗装し、素材到達温度220℃となるよう45秒間焼付け、プライマー塗装鋼板を得た。このプライマー塗装鋼板上に上記のようにして得た各上塗塗料をバーコートにて乾燥膜厚が約18μmとなるよう塗装し、素材到達最高温度が230℃となるよう60秒間焼付けて各上塗塗装鋼板を得た。得られた塗装鋼板について各種試験を行なった。

【0045】その試験結果を表1に示す。なお、表1における基体樹脂、硬化剤および（注8）〜（注10）のオルガノポリシロキサンの量は固形分重量による表示であり、（注6）および（注7）の硬化触媒の量は有効成分量による表示である。なお、実施例および比較例の塗料化に際しては、チタン白顔料の分散を行ない、また、シクロヘキサノン／スワゾール1500（コスモ石油（株）製、芳香族石油系高沸点溶剤）＝60/40（重量比）の混合溶剤を粘度調整などのために使用した。塗装に際しては、塗料粘度をフォードカップ#4で約100秒（25℃）に調整した。

【0046】なお、表1中における試験は下記試験方法に従って行なった。

光沢：JIS K5400 7.6（1990）の鏡面光沢度（60度）に準じて塗面の光沢を測定した。

鉛筆硬度：JIS K5400 8.4.2に規定する鉛筆引っかかり試験を行ない、すり傷による評価を行なった。

【0047】加工性：20℃の室内において、塗面を外側にして試験板を180°折曲げて、折曲げ部分にワレが発生しなくなるT数を表示した。T数とは、折曲げ部分の内側に何もはさまずに180°折曲げを行なった場合を0T、試験板と同じ厚さの板を1枚はさんで折曲げた場合、1T、2枚の場合2T、…6枚の場合6Tとした。

【0048】耐油性インキ汚染性：20℃の室内において、マジックインキ赤（油性インキ）で塗面に線を引

12

き、1時間放置後、n-ブタノールを浸みこませたガーゼにて拭き取った。拭き取った後のマジックインキ赤の跡の外観を評価した。外観の評価は目視にて下記基準に従った。

◎：跡が認められない。 ○：跡がわずかに認められる。

△：かなり跡が残る。 ×：跡が濃く残る。

【0049】耐カーボン汚染性：カーボンブラック／水＝2/98（重量比）の割合の分散液1ccを塗面上に載せ、70℃の恒温室内で2時間放置後、水洗を行ない、分散液を載せた部分の塗面の変色程度を目視にて判定した。

◎：跡が認められない。 ○：跡がわずかに認められる。

△：かなり跡が残る。 ×：跡が濃く残る。

【0050】促進耐候性：サンシャインウェザオメータにて1,000時間試験を行なった。試験前の塗板に対する試験後の塗板の光沢保持率（60度グロス）を記載した。

【0051】耐溶剤性：20℃の室内においてメチルエチルケトンに浸み込ませたガーゼにて塗面に約1kg/cm²の荷重をかけて、約5cmの長さの間を往復させた。プライマー塗膜が見えるまでの往復回数を記載した。50回の往復でプライマー塗膜が見えないものは50<と表示した。

【0052】なお、表1における註は下記のとおりである。

（注1）バイロンGK-56CS：東洋紡績（株）製、ポリエステル樹脂、樹脂の水酸基価は約8mgKOH/g樹脂。

（注2）バイロンKS-1880V：東洋紡績（株）製、ポリエステル樹脂、樹脂の水酸基価は約15mgKOH/g樹脂。

（注3）サイメル303：三井サイアナミッド（株）製、低分子量メチル化メラミン樹脂。

（注4）レジミン755：モンサント社製、低核体メチル化メラミン樹脂（メチルエーテル、ブチルエーテルの混合エーテル化）。

【0053】（注5）DNBA-DDBSA：ジ-n-ブチルアミン／ドデシルベンゼンスルホン酸＝10/1（モル比）中和物。

（注6）DIPA-DDBSA：ジイソプロピルアミン／ドデシルベンゼンスルホン酸＝10/1（モル比）中和物。

（注7）TEA-DDBSA：トリエチルアミン／ドデシルベンゼンスルホン酸＝10/1（モル比）中和物。

（注8）ネイキュア5225：米国キング・インダストリーズ製、ドデシルベンゼンスルホン酸の第2級アミン中和物のイソプロパノール溶液。アミン／DDBSAの中和度は約1.1（モル比）。有効成分約33重量%

で、うち、アミン/DDBSA (重量比) は約8/25。

(注9)、(注10) および (注11) はいずれも株式会社パーカーコーポレーション製のオルガノポリシロキサン。

(注9) (注10) はいずれもブロックされていないイ*

*ソシアネート基を分子末端に1分子当り2個以上有する。(注11) は、ブロックされたイソシアネート基を分子末端に1分子当り2個以上有する。

【0054】

【表1】

表1

	実 施 例										比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4
基 体 樹 脂 硬化剤	バイロンGK-56CS (注1) バイロンKS-188OV (注2)	75	90	75	75	75	75	75	75		75	90	75	90
	サイメル303 (注3) レジミン755 (注4)	25	25	10	25	25	25	25	25		25	10	25	10
	DNBA-DKSA (注5) DIPA-PTSA (注6) TEA-DKSA (注7) ネイキュア5225 (注8) ジノブチルアミン ドデシルベンゼン スルホン酸	3.0	3.0	1.5		2.3	3.0	0.8 2.2	3.0		0.8	0.8	3.0	1.5
	EFKA86 (注9) EFKA8832 (注10) EFKA8835 (注11)	2	5	3	4	5	10	3	3					
試験項目	チタン白	100	100	100	100	100	100	100	100		100	100	100	100
	光沢 (80度グロス)	3.2	4.1	4.2	2.8	3.8	3.4	4.3	3.5		80	82	3.2	3.5
	鉛筆硬度	F	F	H	F	F	F	H	F		F	F	F	F
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
試験項目	耐油性	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
	耐油性インキ汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
	耐カーボン汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○
	促進耐候性 (光沢保持率)	90	93	85	92	90	91	93	89		45	10	60	63
試験項目	耐腐蝕性	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<	50<		50<	50<	50<	50<

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 D 175/00

175/04

識別記号

P H V

P H P

片内整理番号

8620-4J

8620-4J

F I

技術表示箇所

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

End of Result Set



Generate Collection

Print

L8: Entry 1 of 1

File: DWPI

Dec 3, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1994-018630

DERWENT-WEEK: 200164

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Stain resistant coating compsn. forming matt film with fine wrinkles - comprises hydroxyl gp. contg. film forming resin and low nuclear methylated melamine resin and contains reaction mixt. of sulphonic acid and sec. or tert. amine.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

KANSAI PAINT CO LTD

CODE

KAPA

PRIORITY-DATA: 1992JP-0155781 (May 22, 1992)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> JP 05320578 A	December 3, 1993		009	C09D201/06
<input checked="" type="checkbox"/> JP 3218253 B2	October 15, 2001		008	C09D201/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05320578A	May 22, 1992	1992JP-0155781	
JP 3218253B2	May 22, 1992	1992JP-0155781	
JP 3218253B2		JP 5320578	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C09D 5/00; C09D 5/28; C09D 7/12; C09D 161/32; C09D 175/00; C09D 175/04; C09D 201/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05320578A

BASIC-ABSTRACT:

The coating compsn comprises 60-95 pts wt of (A) hydroxyl gp.-contg. film-forming resin and 5 to 40 pts. wt. of (B) low nuclear methylated melamine resin and contains 0.1 to 3 pts. wt. (i terms of sulphonic acid) of (C) reaction mixt of sulphonic acid and sec. or tert amine having b.pt of 30 to 250 deg C in an equiv. of sulphonic acid, and 0.2 to 10 pts. wt. of blocked isocyanate gp per one molecule, per 100 pts. wt. of (A) + (B) respectively.

(D) is shown by formula (1) and a part of whole of isocyanate gps in it are blocked. In (I) n is 1 to 200; R is trivalent organics gp.

Pref (A) are hydroxyl gp.-contg polyester resin, hydroxyl gp.-contg. acrylic resin, hydroxyl gp.-cont. silicone-modified polyester resin, hydroxyl gp.-cont. silicone-modified acrylic res and hydroxyl gp.-contg fluorocarbon resin.

ADVANTAGE - The coating compsn forms a matt coating film with fine wrinkles, with excellent resistance to discolouration, chalking and staining and good processability.

CHOSEN+DRAWING: Dwg.0/5

TITLE-TERMS: STAIN RESISTANCE COATING COMPOSITION FORMING MAT FILM FINE WRINKLE COMPRISE
HYDROXYL GROUP CONTAIN FILM FORMING RESIN LOW NUCLEAR METHYLATION MELAMINE RESIN CONTAIN REAC
MIXTURE SULPHONIC ACID SEC TERT AMINE

DERWENT-CLASS: A14 A28 A82 G02

CPI-CODES: A08-C01; A08-D01; A10-E08C; A10-E22A; A12-B01; G02-A01A; G02-A02; G02-A03;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0859U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0149 0152 0155 0202 0205 0206 0224 0226 1276 1288 1306 1737 1990 2001 2002
2014 2020 2022 2198 2199 2207 2285 2297 2299 2300 2302 2303 2493 2556 2569 2585 2589 2593 266
2718

Multipunch Codes: 017 02& 05- 08& 10- 143 17& 17- 229 230 231 24- 250 26& 299 341 359 360 44&
473 477 48- 512 516 518 521 532 533 546 575 597 602 724 017 038 139 185 189 231 240 273 311 3
44& 575 583 589 721 017 05- 229 231 250 31- 311 341 38- 44& 575 583 589 724 017 02& 05- 229 2
250 26& 299 341 359 360 38- 44& 473 477 48- 512 516 518 521 532 533 546 575 597 602 724 017 0
231 250 26& 299 341 359 360 44& 473 477 48- 512 516 518 521 532 533 546 575 597 602 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-008644

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)